

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02215801 A**(43) Date of publication of application: **28 . 08 . 90**

(51) Int. Cl

C08F 2/34(21) Application number: **01036945**(22) Date of filing: **16 . 02 . 89**(71) Applicant: **MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD**(72) Inventor:
**YADA SHUHEI
SHIBANO TAKESHI
ITO KIICHI****(54) PREPARATION OF LIQUID-SWELLING POLYMER****(57) Abstract**

PURPOSE: To attempt to use the heat of neutralization as a thermal energy for temp. rise until starting polymn. by elevating the temp. of a monomer soln. with the heat of neutralization generated when a neutralized product of an ethylenically unsatd. monomer with an acidic functional group is formed in manufacturing the title polymer by polymerizing said neutralized product in a vapor phase.

CONSTITUTION: A monomer soln. wherein a neutralized

product of an ethylenically unsatd. monomer with an acidic functional group (e.g. acrylic acid) is a main component is fed into a vapor phase consisting of one or more gases which are substantially inert to polymn. (e.g. steam atmosphere) and the title polymer is obtd. by polymerizing it, after said unsatd. monomer has been neutralized with e.g. an alkali metal hydroxide (e.g. NaOH) and the temp. of said monomer soln. is elevated with the heat of neutralization generated when a neutralized product is formed.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-215801

⑤ Int. Cl.³

C 08 F 2/34

識別記号

MCF

庁内整理番号

8215-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)8月28日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 液膨潤性ポリマーの製造法

⑯ 特 願 平1-36945

⑰ 出 願 平1(1989)2月16日

⑱ 発 明 者 矢 田 修 平 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社化成成品研究所内

⑲ 発 明 者 芝 野 毅 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社化成成品研究所内

⑲ 発 明 者 伊 藤 喜 一 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社化成成品研究所内

⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

液膨潤性ポリマーの製造法

2. 特許請求の範囲

酸性官能基を持つエチレン性不飽和モノマーの中和物を主成分とするモノマー溶液を、重合に実質的に不活性を示す気体を一種類以上混合してなる気相中に供給し、該気相中で加熱して重合させて液膨潤性ポリマーを製造するに当たり、該モノマー溶液を、その気相供給前に該中和物の形成を行なって中和熱によって昇温させることを特徴とする、液膨潤性ポリマーの製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の背景〕

産業上の利用分野

本発明は、水溶性エチレン不飽和モノマーを重合して得られる液膨潤性ポリマーを製造するに当

たり、水溶性エチレン性不飽和モノマー溶液を気相中に供給して該気相中で重合させて液膨潤性ポリマーを製造する方法に関する。

液膨潤性ポリマーは、近年、生理用品、使い捨て紙オムツ、使い捨て雑巾などの衛生関係、保水剤、土壌改良剤として農園芸関係などに使われているほか、汚泥の凝固、結露防止や油類の脱水などの種々の用途にもまた使用方法が開発されている。

これらの中でも、特に生理用品、使い捨て紙オムツなどの衛生用品に液膨潤性ポリマーが盛んに使用されているし、結露防止としては、建材、コンテナ輸送、海上輸送などに利用され、社会生活に大きく貢献している。

従来の技術

この種の水溶性エチレン性不飽和モノマーを重合して得られる液膨潤性ポリマーとしては、アクリル酸塩重合体架橋物、アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合体架橋物のケン化物、澱粉-アクリル酸塩グラフト共重合体架橋物、澱粉-アクリ

ロニトリルグラフト共重合体架橋物のケン化物、無水マレイン酸グラフトポリビニルアルコール重合体架橋物、ポリエチレノキシド架橋物などが知られている。例えば、特公昭60-25045号、特開昭57-158210号、特開昭57-21405号、特公昭53-46199号、特開昭58-71907号、特開昭55-84304号各公報などにその詳細が示されているが、代表的な製造例としては、次のようなものが挙げられる。

(イ) α 、 β -不飽和カルボン酸及びそのアルカリ金属塩水溶液を、架橋剤の存在下または不存在下に、ショ糖脂肪酸エステルを含有する石油系炭化水素溶媒中に懸濁させ、ラジカル重合開始剤の存在下に重合させる方法。

(ロ) アクリル酸及びアクリル酸アルカリ塩水溶液を、HLB-8~12の界面活性剤を含有する脂環族または脂環族炭化水素溶媒中に懸濁させ、水溶性ラジカル重合開始剤の存在下に重合させる方法。

濁させて、水溶性ラジカル重合開始剤の存在下に重合させる方法。

上記のように、液膨潤性ポリマーは、一般に、逆相懸濁重合、逆相乳化重合、水溶液重合または有機溶媒中での重合等の方法によって、重合体を合成して、製造されている。

これら、従来の重合は、塊状状態での重合であったり、モノマー溶液が液滴状態ではあるが溶剤中に分散した状態での重合であるために、種々の問題が生じている。

例えば、塊状状態での重合は、重合物が非常に大きな粘性を示すため特殊な重合反応器を必要としたり、反応器内部に多量な残留物を残したり、あるいはこの残留物を抑制するために特殊な界面活性剤を添加したりする必要があった。また、得られた重合物を粉体状の製品にするためには粉碎機が必要となり、このために生じる微粉末等を造粒、あるいは造粒後の再粉碎する必要から、この重合方法は必ずしも経済的に優れたものとは言えなかった。

(ハ) 澱粉及びセルロースのうち少なくとも1種(A)と付加重合性二重結合を有する水溶性の、または加水分解により水溶性となる単量体の少なくとも1種(B)とを必須成分として重合させ、必要により架橋剤(C)を添加して重合したり、生成重合体を加水分解を行って重合体を得る方法。

(ニ) アクリル酸カリウムと水混和性ないし水溶性ジビニル系化合物とを含有し、これら単量体の濃度が55~80重量%の範囲にある加温水溶液に重合反応開始剤を添加して、外部加熱を行うことなく重合反応を行わせると共に水分を気化させて水膨潤性ポリマーを得る方法。

(ホ) 分子量750~10,000のモノオレフィン重合体に、1~20%の α 、 β -不飽和カルボン酸あるいはその無水物をグラフト共重合させた反応生成物、またはモノオレフィン重合体を最終的に酸価が10~100になるように酸化して得られる生成物を、保護コロイドに用いて、単量体水溶液を重合不活性で疎水性の液体中に懸

一方、モノマー溶液が液滴状ではあるが溶剤中に分散した状態での重合は、汎用の槽型反応器を使用することができ、重合物が滴状となっているため、工業プロセスとしては取扱易いものではあるが、用いる溶剤との分離、溶剤の回収/精製設備等が必要となっており、この重合法もまた経済的に優れた重合法であるとは言えなかった。

考えられる解決策

本発明者らは、従来技術の欠点を排除して、水溶性エチレン性不飽和モノマーを重合して得られる液膨潤性ポリマーを安定的に製造する方法を提供しようとするために、水溶性エチレン不飽和モノマーを重合して得られる液膨潤性ポリマーを製造するに当り、水溶性エチレン性不飽和モノマー溶液を気相中に供給して該気相中で重合させる方法を見だし、特願昭63-154188号、特願昭63-215907号、特願昭63-202995号明細書で提案した発明を完成するに至った。

これらの先行発明では、水溶性エチレン性不飽

和モノマー溶液を必要温度まで昇温するときは何等かの熱源を用いて加熱工程を実施していたためプロセス的には、若干不経済となっていた。従って、この点に解決が与えられれば、この気相中重合法は更に経済的なものとなるであろう。

〔発明の概要〕

要 旨

本発明は、上記の点に解決を与えることを目的とするものである。

従って、本発明による液膨潤性ポリマーの製造法は、酸性官能基を持つエチレン性不飽和モノマーの中和物を主成分とするモノマー溶液を、重合に実質的に不活性を示す気体を一種類以上混合してなる気相中に供給し、該気相中で加熱して重合させて液膨潤性ポリマーを製造するに当たり、該モノマー溶液を、その気相供給前に該中和物の形成を行なって中和熱によって昇温させること、を特徴とするものである。

効 果

従来、液膨潤性ポリマーを製造に当り、水溶性

酸性官能基を持つエチレン性不飽和モノマーの中和物を合成するときに発生する中和熱はすばやく除去することをプロセス的に検討することが行なわれていたが、本発明の方法を用いると、この熱を、重合開始までに必要な熱エネルギー量、及び（または）重合後に重合熱エネルギーが重合中の液体を昇温させるために消費される熱エネルギー量への少なくとも一部に充当して有効に利用できるので、エネルギー利用効率の優れたプロセスを実用化できることになる。

本発明では、前記した気相中重合法の問題点を伴わずにこの重合法の利点を亮受することが出来る。すなわち、本発明によれば、粉末状の液膨潤性ポリマーをそのような形態のものとするための装置ないし手段、例えば、粉碎装置あるいは溶剤ないし分散剤の使用等、を必要とせずに液膨潤性ポリマーを製造することが出来る。

また、本発明による気相中重合系での生成ポリマー用担体（主として粉～粒状体）の共存を排除しないから、このような担体に担持されたカサ高

な液膨潤性ポリマーを製造することもできる。

〔発明の具体的な説明〕

水溶性エチレン性不飽和モノマー

本発明に使用される水溶性エチレン性不飽和モノマーとしては、液膨潤性ポリマーに転換可能で、重合、乾燥等の後に良好な性能を与えるものであれば何でも使用可能である。

本発明で対象とするモノマーは、発明の性質上、酸性官能基を有するモノマーである。ここで、酸性官能基とは、無水物の形態であるものをも含む。また、気相での重合に付すべきモノマー溶液は水溶性であることがふつうであるから、本発明で対象とするモノマーは、水溶性モノマーであることがふつうである。

その様な性能を与える水溶性モノマーとしては、酸性官能基としてカルボン酸または（及び）その塩、リン酸または（及び）その塩、あるいはスルホン酸または（及び）その塩、から誘導される基を有する水溶性エチレン性不飽和モノマーあるいはそれらの無水物が挙げられる。具体的には、例

えば（メタ）アクリル酸あるいはその塩、マレイン酸または無水マレイン酸あるいはそれらの塩、イタコン酸または無水イタコン酸あるいはそれらの塩、ビニルスルホン酸あるいはその塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸あるいはその塩、2-アクリロイルエタンスルホン酸あるいはその塩、2-アクリロイルプロパンスルホン酸あるいはその塩、2-メタクロイルエタンスルホン酸あるいはその塩、ビニルスルホン酸あるいはその塩等を例示（後記の例-6～例-9でAと表示）することができ、これらの一種または二種以上を使用することができる。ここで（または下記で）「（メタ）アクリル」ということは、「アクリル」及び「メタクリル」の何れをも意味するものとする。

このうち特に好ましいのは、アクリル酸あるいは（及び）その塩である。

塩の場合は、カルボキシル基の20%以上が、好ましくは40%以上が、アルカリ金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸

化リチウムおよび（または）水酸化アンモニウム等（後記の例-6～例-9でBと表示）により、アルカリ金属塩またはアンモニウム塩に中和されてなるものが適当である。この部分中和度が20%未満であると、液膨潤性ポリマーの性能が著しく低下する。

本発明では、中和する時に生じる中和熱を除去することなくこれらの水溶性エチレン性不飽和モノマー液を合成することを一つの特徴としているものである。

また、本発明では、前記の、官能基としてカルボン酸または（および）その塩、リン酸または（および）その塩、スルホン酸または（および）その塩から誘導される基を有する水溶性エチレン性不飽和モノマーあるいはそれらの無水物以外にこれらと共重合可能な単量体、例えば（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、または低水溶性モノマー

ではあるがアクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸アルキルエステル類等も生成する液膨潤性ポリマーの性能を低下させない範囲の量で共重合させても差しつかえない。

なお、これらモノマーに吸液性能向上のために、架橋剤モノマーや添加剤を加えることも可能である。架橋剤モノマーとしては、前記モノマーと共重合可能な、例えばN、N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコール（メタ）アクリレート類等のジビニル化合物、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリオール、およびエチレンジアミン等のポリアミンなどカルボン酸、リン酸、スルホン酸等の官能基と反応しうる2個以上の官能基を有する水溶性の化合物等が好適に使用することができる。このうち特に好ましいのは、N、N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミドである。架橋剤モノマーの使用量は、モノマーの

仕込み量に対して1.0重量%以下、好ましくは0.5重量%以下である。架橋剤モノマーの使用量が1.0重量%より多いときは、極度に架橋度が高い重合体が得られるために吸液能が著しく低下することがある。

添加剤としては、微粒子状シリカ、二酸化チタン粉末、およびアルミナ粉末等の不活性な無機質粉末、あるいは界面活性剤等があって、所望の目的に応じて適時、適量添加される。

また、本発明では、上記のような成分から構成されるモノマー水溶液中に分散させてあるいはこのモノマー水溶液とは別に供給されるものとして、粉～粒状の液膨潤性ポリマー用担体を併用することができることは前記したところである。そのような担体としては、多孔性ないし吸液性材料、例えばセルロース粉末、繊維裁断物、スポンジ粉砕物、クレイ、セラミック等の無機物粉末、その他がある。これらの添加剤は、水溶性モノマー、ひいてはそれから生成する液膨潤性ポリマー、より多量に使用されることがあるが、そのような場合

であっても、特に添加剤がモノマー溶液中に存在している場合であっても、重合系をなす気相中に供給するのは「水溶性エチレン性不飽和モノマーを主成分とする溶液」であると考えられるものである。

本発明によれば、「水溶性エチレン性不飽和モノマーを主成分とする溶液」の溶媒は、水または水と水溶性ないし水混和性の各種資材との混合物である。後者の水溶性ないし水混和性の資材としては、水溶性有機溶媒、水溶性無機塩等があって、それぞれ所期の目的に従って使用される。また、この溶液は、水溶性重合開始剤（詳述後記）の溶存したものであってもよい。

上述の水溶性エチレン性不飽和モノマーを主成分とする溶液、すなわち重合原料用モノマー溶液、の水溶性エチレン性不飽和モノマーの濃度は、20重量%以上、好ましくは25重量%以上、である。濃度が20重量%より少ないと重合後の液膨潤性ポリマーの吸液能が十分に得られないため好ましくない。上限は、75重量%程度である。

重 合

本発明による重合法は、モノマー水溶液を重合に実質的に不活性性を示す気相の一種以上を混合してなる混合気相中で重合させることからなるものである。従って、そのような重合が可能で、しかも本発明の特徴にしたがって水溶性エチレン性不飽和モノマー液を中和熱を用いて昇温させたものが使用可能である限り、合目的な任意の方法および機器を採用することができる。

(気相条件)

上述の水溶性エチレン性不飽和モノマーの溶液を重合させる場を与える気相を構成する気体の種類は、重合に実質的に不活性性を示す気体であればいずれでもよい。具体的には、たとえば、水蒸気、空気、窒素、アルゴン、ヘリウムネオン等から選ばれた1種または2種以上が使用でき、工業的に好適なものとして水蒸気、空気、窒素、あるいはこの1種以上の混合気体が好ましい。空気は重合を抑制することがあるが、本発明では重合に実質的に不活性性を示す気体として取り扱うこと

加圧下のいずれでもよい。

気相を構成する気体の流れは、供給された水溶性エチレン性不飽和モノマー溶液の流動方向に対して特に限定されず、向流流れ、並流流れ、あるいは静止状態の何れでもよく、好ましくは、水溶性エチレン性不飽和モノマー溶液の重合時の滞留時間を長くできる反重力方向の流れがよい。また、流れの状態は、反応器内部で速度分布を持つことが好ましく、壁面近傍を高速流速で流したり、壁面から気体を供給することも可能である。流れの速度は気相流れの平均速度として、20M/秒以下、好ましくは5M/秒以下、が良い。20M/秒より大きい速度では、大量の気相流れが必要となって、大型の送風機等が必要となることから経済的に好ましくない。

(重合器)

重合の場である気相を収容して本発明の気相重合を実施するための重合器は、任意の槽状、管状、その他、の形状のものでありうる。

重合器内は、ポリマーの付着防止あるいは付着

ができる。

気体の温度は、供給されるモノマー水溶液の持ち込む熱量および重合熱を考慮して、重合が遅滞なく開始されかつ継続されるのに十分なものであるように設定すべきである。重合開始後の重合温度でいえば、これは使用する重合開始方法および/あるいは重合温度に相関するものであるけれども、一般には、10～300℃、好ましくは20～280℃、更に好ましくは70～250℃、である。10℃より低いと重合速度が遅いため空間距離が長くなるので、経済的な工業プロセスとならない。また、300℃より高いと、生成ポリマーが自己架橋しやすくなるために架橋密度が増加し、吸液能が低くなる。

なお、本発明方法が通常の液相重合では採用され難い200℃以上の高温でさえも実施できるのは、重合時間が短時間となるので生成ポリマーの品温がそれほど上昇してないからであろうと推定される。

気相の圧力は特に限定されず、減圧下、常圧下、

物の除去容易化のためには付設物が何もない事が好ましいが、器内の気相の流動状態を調整するために適当な付設物、たとえば邪魔板、攪拌翼、その他、があってもよい。重合器内気相の外部循環系を設けてそこで加熱ないし冷却を行ったり、外部にジャケットを設けて適当な加熱媒体を流通させたり、電熱によったりすることで、内壁温度を気相温度より多角保つことは、ポリマーの付着防止に効果があるため、実施することが好ましい。

上述の壁面温度条件を実施することによって、重合付着物を抑制あるいは簡便に除去することができるが、更にこの効果を増大させるためには、反応器内壁面が金属面であればその壁面平滑度を増加させたり、樹脂等のコーティングを施すことも本発明の条件下で実施できる。

また、反応器には反応器内壁面に付着した重合物を運転中に簡便に除去する方法ないし手段を採用することができる。そのような採用可能な方法のうち本発明で好ましいものとしては、たとえば、エアノッカー等の軽度の衝撃を与える方法、エ

アースイーバー等によって壁面に気流が与える方法等がある。これらの方法を本発明の条件下で採用した場合には、更に良好な結果を得ることができる。

重合器内には、モノマー水溶液等を供給する少なくとも1個所の供給口を設けることが必要であり、また生成ポリマー粉末を排出するための回分式または連続式排出口を設けることが必要である。生成ポリマー粉末の排出は、気相の一部と共に流動状態で行うことも可能である。

添付の第1～3図は、本発明で使用するのに適当な装置の具体例を示すものである。図示のものは原理を示すにとどまるものであって、本発明の趣旨を損わない限りは付帯設備の追加は本発明の範疇に入るものである。

第1図は、化学的重合開始剤を利用して重合開始を行う場合の重合装置の一例である。

第2図は、UV照射および／あるいは高エネルギー放射線を利用して重合開始を行う場合の一例である。なお、この装置を使用する場合に、化学

的重合開始剤を併用することもできる。

第3図は、第1図の装置構成に乾燥設備を付帯させたものである。この付帯設備は第2図の装置構成にも付帯できることは明白である。

第4図は、第1図の装置構成において、気流の流れをモノマー液滴供給方法と向流接触させた装置を示すものである。いずれの装置においても、図中の記号については後記の図面の簡単な説明を参照されたい。

(重合器へのモノマー溶液の供給および重合開始)

水溶性エチレン性不飽和モノマーを主成分とする溶液は、上記のような重合器内の気相中に1個所または数個所の供給口から供給される。供給方法には特に限定はないが、スプレーによる噴霧供給、あるいは孔板等を利用した単一液滴供給等が適当である。供給方向は、重力方向、反重力方向、水平方向たとえば重合器求心方向あるいは接線方向、その他、でよい。

供給後の重合開始は、水溶性エチレン性不飽和モノマー溶液に重合開始剤を予めあるいは重合器

内でたとえばモノマー水溶液とは別の供給口から供給して混合し、必要ならば加熱等の処理を用いたり、あるいは、増感剤を混合した該溶液を供給後に紫外線照射したり、あるいは、該溶液を供給後に高エネルギー放射線を照射したりして行われる。

すなわち、本発明でモノマーを重合させる方法の典型的なものとしては、水溶性ラジカル重合開始剤によるもの、紫外線あるいは高エネルギー放射線の照射によるもの等があり、これらの一種、あるいは二種以上の方法を用いることができる。

本発明で使用する水溶性ラジカル重合開始剤(後記の例-6～例-9でCと表示)は、高分子化学の分野において周知のものである。具体的には、無機または有機過酸化物、たとえば過硫酸塩(アンモニウム塩、アルカリ金属塩(特にカリウム塩)、その他)、過酸化水素、ジ第三ブチルペルオキシド、アセチルペルオキシド、その他、がある。これらの過酸化物の他に、所定の水溶性が得られるならば、アゾ化合物、その他のラジカル

重合開始剤、たとえば2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、も使用可能である。

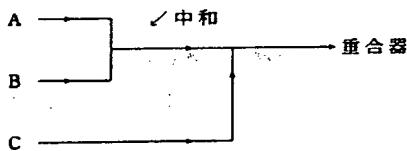
重合は、これらのラジカル重合開始剤の分解によって開始されるわけであるが、分解のための慣用手段である加熱(モノマーと接触した時の温度がすでに分解温度である場合が多く、特に加熱をしなくても重合開始剤をモノマーに添加するだけで重合が開始される場合をこの明細書では加熱による分解の範疇に入れるものとする)に外に、化学物質によって重合開始剤の分解を促進することもまた周知の手段である。重合開始剤が過酸化物であるときのその分解促進物質は還元性化合物

(本発明では水溶性のもの)たとえば過硫酸塩に対しては酸性亜硫酸塩、アスコルビン酸、アミン等であって、過酸化物と還元性化合物との組合せからなる重合開始剤は、「レドックス開始剤」として高分子化学の分野で周知のものである。従って、本発明で「重合開始剤」という用語は、この様な分解促進物質との組合せ、特にレドックス開始剤、を包含するものである。

本発明では、常温より高い温度の水溶性エチレン性不飽和モノマー液と重合開始剤とが混合されてモノマーがモノマー重合反応温度領域に達する場合もあるが、本発明では、一般の重合反応に存在する重合開始までの誘導期間を利用するために、ライン閉塞等のトラブルを引き起こすことなく安定運転が実施できるのである。表1に、本発明で使用する代表的な重合開始剤の誘導期間の測定値を示す。

本発明では、これを利用して熱エネルギーの有効利用を可能としたプロセスを実施する。すなわち、中和反応は、瞬間反応で、かつ本発明で 사용되는系での誘導期間より十分に短いため、例-6～例-9のような供給混合形態が実施可能となる。

例-6



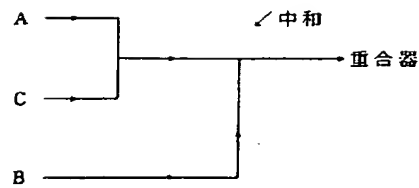
それぞれの混合は、ラインミキシング、槽内混合等が使用される。特に、エチレン性不飽和モノマー液と重合開始剤との混合は、誘導期間が比較的短い事から短時間で混合できるラインミキシング、あるいはスプレー混合（2流体ノズル、3流体ノズル）が好ましい。

水溶性エチレン性不飽和モノマーの中和度が低い場合は、中和熱量が小さいため水溶性エチレン性不飽和モノマー液の温度は、系に必要な温度より若干低くなる。これらの場合も含めて上述の例-6～例-9で、必要な場所に若干の加熱設備を設置することも本発明の範疇に入るものである。

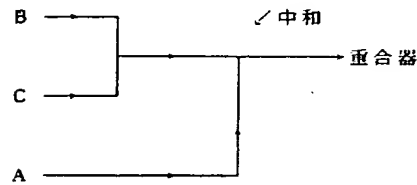
高エネルギー放射線としては、電磁放射線や微粒子イオン放射線等がある。紫外線照射による場合は、増感剤を使用することがしばしば行われる。

重合は、その大部分を気相中で進行させることが好ましい。また、この重合は、回分操作、半回分操作、連続酸さの何れで行ってもよく、原料モノマー液の重合器供給後の滞留時間を気流流速の速度で制限すれば何れの方法も簡単に設定できる。

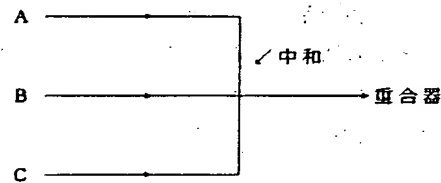
例-7



例-8



例-9



このうち工業的に好ましいのは、連続操作である。重合後の生成ポリマーの収集方法は、静置沈降、サイクロン、フィルター等何れでもよく、得られる重合物の粒子径によって適宜選択すればよい。

このようにして得られた液保持性モノマーは、用途に応じて必要があれば引き続いて該樹脂を乾燥させるための工程等を更に経させることもできる。これらの工程は公知の方法をそのまま適用すればよく、特別の操作、装置を使用する必要はない。例えば、乾燥装置として熱風乾燥機、赤外線乾燥機、流動層乾燥機等を使用でき、乾燥温度は通常70～200℃程度とすれば良い。また、得られた乾燥液膨潤性ポリマーは、例えば振動式分級機風力式分級機等を用いて所望の粒度に分級することができる。

更には、上記方法で得られた液膨潤性ポリマーを必要に応じて後改質することも可能である。例えば、液膨潤性ポリマーに含有されるカルボキシレートと水溶性ジグリシジルエーテル化合物、ハロエポキシ化合物、アルデヒド化合物、シアノー

ル化合物等の公知の改質剤とを反応させて液膨潤性ポリマーの表面改質等をすることも可能であり、該改質物も上記と同用途に利用することができる。

[実験例]

以下の実施例および比較例ならびに参考例は、本発明をさらに具体的に説明するためのものである。本発明がこれらに限定されないことはもとよりである。

参考例-1

攪拌機、ジャケットを備えたSUS304製の攪拌槽中に80重量%のアクリル酸水溶液37.4重量部を取り、N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.02重量部を加えて溶解した。これを原体モノマーA1とした。

参考例-2

攪拌機、ジャケットを備えたSUS304製の攪拌槽中に80重量%のアクリル酸水溶液100重量部を取り、N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.03重量部を加えて溶解した。これを原体モノマーA2とした。

開始後約3秒で終了した。原料となる液体類の供給および得られた重合物の固気分離は、連続的に実施した。重合物は、乾燥後、純水に対する吸水量が自重の790倍で、平均粒径 $170\mu\text{m}$ 、粒子形状は疑似球形を示すものだった。

実施例-2

参考例-2の原体モノマーA2 100重量部をX3液、重合開始剤として過硫酸カリウム0.097重量部を純水0.9重量部に溶解した液をX4液、48重量%の苛性ソーダ水溶液36.6重量部をX4液とし、各々40℃とした。

X3液とX4液およびX5液とを所定の重量比を保持するように連続的にラインミキシングした後、実施例1と同様な条件で重合を行った。このとき、ラインミキシング出口の混合液温度は、81℃を示した。重合物は、乾燥後、純水に対する吸水量が自重の800倍で、平均粒径 $170\mu\text{m}$ 、粒子形状は疑似球形を示すものだった。

実施例-3

参考例-1の原体モノマーA1 37.5重量

実施例-1

参考例-2の原体モノマーA2 100重量部に、重合開始剤として過硫酸カリウム0.097重量部を溶解させた。この液を40℃とし、X1液した。次に、48重量%の苛性ソーダ水溶液36.6重量部を40℃とし、X2液とした。X1液とX2液とを所定の重量比を保持するように連続的にラインミキシングした後、第1図の重合器(600cmφ×1500cmφ)に供給して、重合させた。このとき、ラインミキシング出口の混合液温度は、81℃を示した。重合器の気相流れ条件は、加熱された水蒸気雰囲気下、重合器入口の気相温度150℃、重合部の気流平均流速0.8M/秒であった。混合液の供給条件は、供給圧力2kg/cm²、供給速度0.2リットル/分で、供給ラインの先端には供給ノズルとして鋼イケウチ製の充円錐ノズル1/4MJ020S316Wを設置した。重合器内壁面温度は、スチームによって180℃に設定した。重合は、約1秒後に、すでに液滴として供給された気相流中で開始され、

部に、純水23.2重量部、重合開始剤として過硫酸カリウム0.209重量部を混合溶解した。この液を40℃とし、X6益した。次に、48重量%の苛性ソーダ水溶液26.1重量部を40℃とし、X7液とした。

X6液とX7液とを所定の重量比を保持するように連続的にラインミキシングした後、第1図の重合器(600cmφ×1500cmφ)に供給して、重合させた。このとき、ラインミキシング出口の混合液温度は、87℃を示した。重合器の気相流れ条件は、加熱された水蒸気雰囲気下、重合器入口の気相温度150℃、重合部の気流平均流速0.8M/秒であった。混合液の供給条件は、供給圧力2kg/cm²、供給速度0.2リットル/分で、供給ラインの先端には供給ノズルとして鋼イケウチ製の充円錐ノズル1/4MJ020S316Wを設置した。重合器内壁面温度は、スチームによって180℃に設定した。重合は、約1秒後に、すでに液滴として供給された気相流中で開始され、開始後約10秒で終了した。原料となる液体類の

供給および得られた重合物の固気分離は、連続的に実施した。重合物は、乾燥後、純水に対する吸水量が自重の760倍で、平均粒径150 μ m、粒子形状は疑似球形を示すものだった。

参考例-3

参考例2の原体モノマーであるA2液を実施例1のX2液で中和する作業をA2液を静置してX2液を添加する方法にて十数回実施すると、熱重合が開始する場合があることを確認した。

比較例-1

攪拌機、ジャケットを備えたSUS304製の攪拌槽中に、参考例-2の原体モノマーA2を100重量部を仕込み、ジャケットに冷却水を通水し、実施例1のX2液36.6重量部を少量ずつ添加して40℃を保持するようにして中和作業を実施した。次に、重合開始剤として過硫酸カリウム0.097重量部を溶解し、この液を40℃としてX8液した。この液を、スチームを熱源とする熱交換器で80℃まで昇温後、ただちに実施例1と同様な条件で重合器に供給し、重合させた。重合

物は、乾燥後、純水に対する吸水量が自重の780倍で、平均粒径170 μ m、粒子形状は疑似球形を示し、実施例1と略同一の性能を示すものだった。

X8液を昇温するのに使用したスチーム量は、X8液の1kg当り0.08kg必要であった。

表 1

開始劑 種類	対モノマー 濃度 (重量%)	モノマー 温度 (℃)	誘導期間 (秒)
1	0.33	70	250
		80	120
		90	2~4
	0.17	80	120
	0.67	80	20
2	0.33	70	50
		80	20
		90	5~6
	0.17	80	20
	0.67	80	20

開始剤1：過硫酸カリウム

開始剤2：2, 2'アゾビス(2アミノプロパン)ジハイドロクロライド

モノマー：アクリル酸およびそのナトリウム塩

16…乾燥処理部、17…エアーノッカー、

18…熱媒供給ライン。

4. 図面の簡単な説明

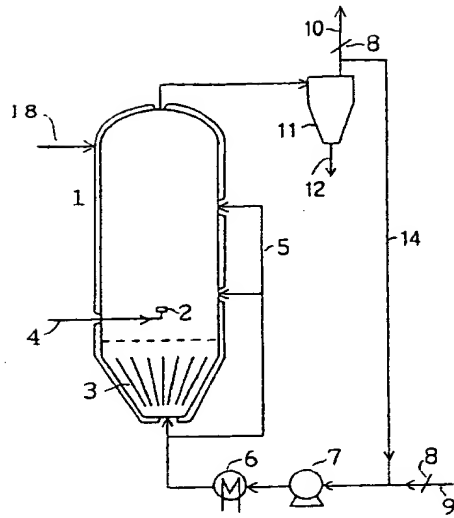
第1~2図は、本発明で使用する重合装置の具体例の二例をそれぞれ示す説明図である。

第3図は、第1図の装置に乾燥装置を付帯させた一具体例を示す説明図である。

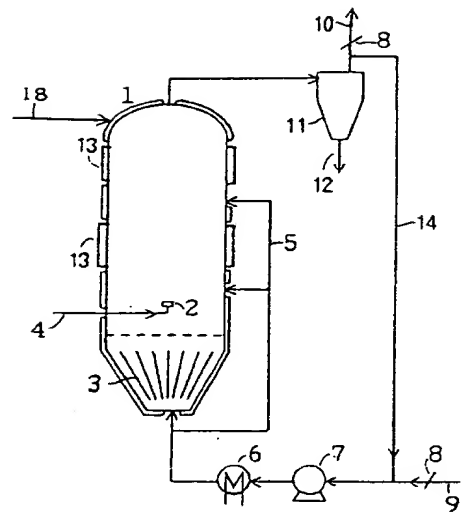
第4図は、第1図の装置の改変例を示す説明図である。

1…重合器、2…原料モノマー供給ノズル、
3…気流分散板、4…原料モノマー供給ライン、
5…気流供給ライン、6、15…気流加熱機、
7…気流供給ブロアー、8…気流調整用ダンパー、
9…気流補充ライン、10…気流廃棄ライン、
11…固気分離器、12…固体(重合物)排出ライン、
13…UV照射機、および/あるいは高エネルギー線放射機、14…気流循環ライン、

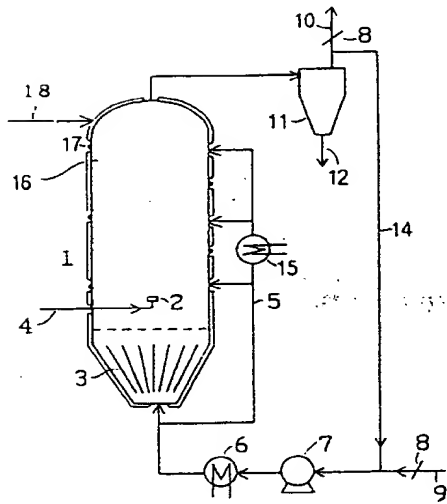
出願人代理人 佐 藤 一 雄



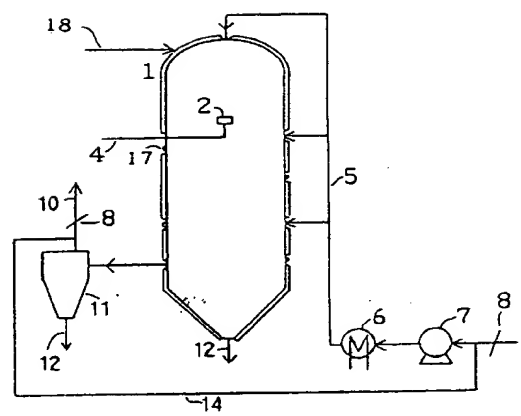
第1図



第2図



第3図



第4図